Beitrag

zur

Constitution der Phenylitaconsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

PAUL RÖDERS

aus Hannover.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1889.

Beitrag

zur

Constitution der Phenylitaconsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

PAUL RÖDERS

aus Hannover.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1889.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich an dieser Stelle für den mir stets so reichlich erteilten Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank aus.

Einführung.

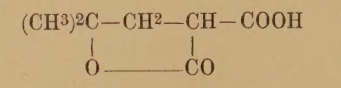
Den ausgedehnten Forschungen Fittigs und seiner Schüler verdanken wir die Aufklärung über die Constitution der durch Oxydation des Terpentinöls entstehenden Terebinsäure, welche in mehr als einer Hinsicht von besonderem Interesse geworden war. Mit der Auffassung der Terebinsäure als das innere Anhydryd der mit der Aepfelsäure homologen Diaterebinsäure[1] war der wichtigste Schritt zur Erkenntnis der Constitution jener Säure gethan. Derartige Anhydride waren damals noch wenig bekannt. Sie wurden zuerst als „lactidartige Anhydride" bezeichnet, bis Fittig zeigte,[2] dass diese Körper mit dem Lactid nichts gemein haben, und für sie die Gruppenbezeichnung „Lactone" einführte.

Bei der trockenen Destillation der Terebinsäure entstehen unter Kohlensäureabspaltung als Hauptprodukte zwei isomere Körper $C^6H^{10}O^2$, ein Lacton und die Brenzterebinsäure. Der dann erbrachte Nachweis, dass dieses Lacton beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Isocapronsäure übergeht,[3] und dass es ferner identisch ist mit dem durch Synthese dargestellten Isocaprolacton,[4] liess nur noch die Stellung der Carboxyl-

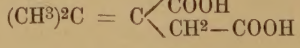
---

[1] Ann. 180. 66.
[2] Ann. 200. 61.
[3] Mielck, Ann. 180. 45.
[4] Bredt, Ann. 208. 55.

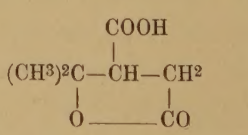
gruppe in der Terebinsäure zweifelhaft erscheinen. Die leichte Kohlensäureabspaltung schien dafür zu sprechen, dass beide Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden seien:



Hiergegen und für die β-Stellung sprach die Eigenschaft der Teraconsäure, beim Destilliren unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid überzugehen,[1] und die durch Roser[2] beobachtete Bildung von Bernsteinsäure aus der Terebinsäure. Die Teraconsäure entsteht nämlich, wie Geissler fand, bei der Destillation der Terebinsäure in geringer Menge neben der Brenzterebinsäure und dem Isocaprolacton. Sie ist isomer mit der Terebinsäure, aber zweibasisch und ungesättigt. Mit Bromwasserstoffsäure wird dieselbe glatt in Terebinsäure zurückverwandelt durch Vermittelung von nicht isolirbaren Bromwasserstoffadditionsprodukten. Das ganze Verhalten der Teraconsäure machte es sehr wahrscheinlich, dass sie mit der Fumarsäure und Itaconsäure homolog ist, jedoch die vorläufig aufgestellte Formel



sowie die für die Terebinsäure angenommene



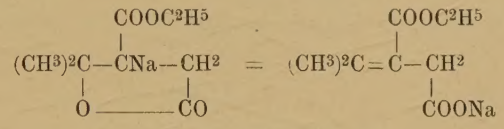
liessen weitere Beweise für die Constitution sehr wünschenswert erscheinen.

---

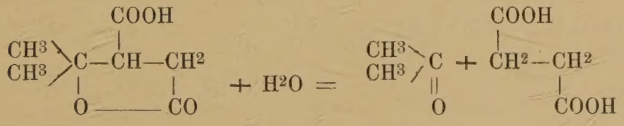
[1] Geissler, Ann. 208. 37.

[2] Ann. 220. 254.

Zunächst fand Roser[1] eine glatte und bequeme Darstellungsweise der Teraconsäure aus der Terebinsäure, welche zugleich geeignet war, zur Aufklärung der Beziehungen dieser beiden Säuren zu einander beizutragen. Er liess gleiche Moleküle Terebinsäureäther und Natrium aufeinander einwirken, wobei unter Wasserstoffentwicklung das Natriumsalz des sauren Teraconsäureäthers entsteht. Durch Verseifen wird hieraus reine Teraconsäure gewonnen. Ganz analog wirkt Natriumalkoholat statt Natrium. Roser erklärt nun die Reaktion so, dass das einzeln stehende Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt wird und der unbeständige Natriumterebinsäureäther in teraconsaures Aethylnatrium übergeht:



In wenigen Fällen wurde hierbei auch die Bildung von Bernsteinsäure beobachtet. Die Erklärung hierfür, sowie der endgültige Beweis der für die Terebinsäure aufgestellten Formel gelang Frost.[2] Durch Erhitzen der Terebinsäure mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Barytlösung in zugeschmolzenen Röhren auf 170° entstanden glatt und ohne Nebenprodukte Aceton und Bernsteinsäure:



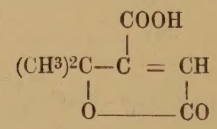
Ein eingehenderes Studium der Teraconsäure durch Frost lieferte wohl neue Beiträge zur Kenntnis dieser und der

---

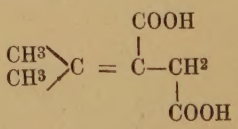
[1] Ann. 220. 254.

[2] Ann. 226. 363.

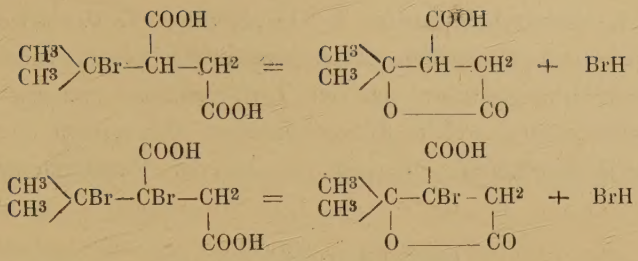
Terebinsäure, gab aber für die Constitution keine anderen Gesichtspunkte. Nascirender Wasserstoff wirkt auf die Teracon säure nicht ein. Sie wird nicht nur durch Bromwasserstoffsäure, sondern auch von Schwefel- und concentrirter Salzsäure vollständig in Terebinsäure umgewandelt. Brom wirkt allein bei Gegenwart von Wasser auf die Teraconsäure ein, es entsteht aber kein Additionsprodukt, sondern Monobromterebinsäure. Beim Behandeln ihrer wässrigen Lösung mit Natriumamalgam liefert diese quantitativ Terebinsäure. Chlor wirkt in gleicher Weise wie Brom. Beim Kochen der Lösung spalten die gebromte und gechlorte Säure Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff ab und gehen in die ungesättigte Terebilensäure über. Da diese mit nascirendem Wasserstoff glatt Terebinsäure giebt, kommt ihr folgende Constitution zu:



Ausgehend von der für die Terebinsäure durch Frost festgestellten Formel lässt sich die Bildung, sowie das ganze Verhalten der Teraconsäure am einfachsten erklären, wenn sie in dieser Weise constituirt ist:



Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff oder Brom lagert sich zunächst ein Molekül desselben an die Teraconsäure, dann wird sogleich unter Lactonbildung Bromwasserstoff abgespalten, indem das Brom vom γ-Kohlenstoffatom mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe zusammentritt:



In der Hoffnung, weitere Aufschlüsse über die von Roser gefundene Reaktion zu erlangen und zu erfahren, ob dieselbe allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist zur Umwandlung der der Terebinsäure ähnlich constituirten Lactonsäuren in isomere zweibasische Säuren, wurden im hiesigen Laboratorium zwei analoge Arbeiten unternommen.

Aus der Phenylparaconsäure erhielt Leoni[1] eine isomere zweibasische Säure, die er Phenylitaconsäure nannte, und Kräncker[2] aus der Isobutylparaconsäure die zweibasische Isobutylitaconsäure. Die Bildungsweise dieser neuen Säuren aus dem Aether der Lactonsäure und Natriumalkoholat gleicht derjenigen der Teraconsäure vollständig. In beiden Fällen wurde auch die Entstehung kleiner Mengen Bernsteinsäure beobachtet. Es scheint hier eine ähnliche Spaltung, wie bei Terebinsäure stattgefunden zu haben. Die Phenyl- und Isobutylitaconsäure zeigen im allgemeinen ein der Teraconsäure ganz analoges Verhalten. Die Isobutylitaconsäure giebt ebensowenig Wasserstoff-, oder Halogen-, oder Halogenwasserstoff-Additionsprodukte, wie die Teraconsäure. Ein glatter Uebergang in Isobutylparaconsäure beim Behandeln mit Schwefelsäure oder concentrirter Halogenwasserstoffsäure fand jedoch nicht statt, sondern nur spurenweise Umwandlung. Lässt man

---

[1] Strassburg, Dissertation 1888.

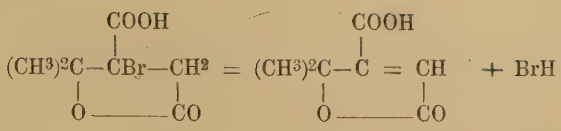
[2] Nach persönlicher Mitteilung.

auf die Isobutylitaconsäure in Gegenwart von Wasser Brom einwirken, dann entsteht durch Vermittlung des intermediären Bromadditionsproduktes die der Terebilensäure entsprechende Isobutaconsäure, welche mit nascirendem Wasserstoff leicht in Isobutylparaconsäure übergeht. — Bei der Phenylitaconsäure

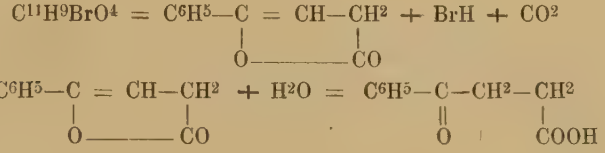
$$C^6H^5-CH=C\begin{matrix}COOH\\CH^2-COOH\end{matrix}$$

gelingt es gleichfalls nicht, durch concentrirte Brom- oder Chlorwasserstoffsäure eine wesentliche Veränderung herbeizuführen, wohl aber mit Schwefelsäure. Es bildet sich indessen keine Phenylparaconsäure, sondern dieselbe wird gleich unter Kohlensäureabspaltung in Phenylbutyrolacton verwandelt und dieses in die der Isophenylcrotonsäure polymere Säure $(C^{10}H^{10}O^2)^n$. Mit Brom bei Gegenwart von Wasser liefert die Phenylitaconsäure zwei gebromte Säuren, β- und γ-Substitutionsprodukte der Phenylparaconsäure, welche beide beim Behandeln mit Natriumamalgam in letztere übergehen. Die Bildung der zwei gebromten Säuren erklärt Leoni in ähnlicher Weise, wie es bei der Bromterebinsäure geschehen ist, durch intermediäre Bromadditionsprodukte, die unter Lactonbildung Bromwasserstoff abspalten.

Aus der Teraconsäure entsteht nur „eine“ Bromterebinsäure, da bei ihr im Gegensatz zur Phenylitaconsäure am γ-Kohlenstoffatom kein Wasserstoff mehr gebunden ist. Derselbe wird daher bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem intermediären Bromadditionsprodukt unter Lactonbildung von der Carboxylgruppe genommen. Dieses Fehlen des Wasserstoffatoms am γ-Kohlenstoffatom ist zugleich der Grund, dass die Bromterebinsäure beim Kochen mit Wasser vom β- und α-Kohlenstoffatom Bromwasserstoff abspaltet und in Terebilensäure übergeht:



Die beiden aus der Phenylitaconsäure erhaltenen gebromten Säuren liefern dagegen in diesem Falle unter Freiwerden von Bromwasserstoff und Kohlensäure Benzoylpropionsäure, in welche ein intermediär gebildetes, ungesättigtes γ-Lacton beim Kochen mit Wasser sich umwandelt:



Es erübrigte nun noch zu untersuchen, wie sich die Phenylitaconsäure bei der Reduktion verhielt, ob sie auch in dieser Hinsicht der Teraconsäure und Isobutylitaconsäure gleicht, welche keinen Wasserstoff anlagern, oder der Itaconsäure in der Fettreihe, welche dabei in Methylbernsteinsäure übergeht. Gelang diese Wasserstoffanlagerung, dann war damit jedenfalls am besten bewiesen, dass die Säure ungesättigt ist.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig unternahm ich daher die Reduktion der Phenylitaconsäure.

Die Darstellung dieser Säure aus der Phenylparaconsäure war nun meine nächste Aufgabe, doch ist dieselbe erst kürzlich von Leoni mit solcher Ausführlichkeit beschrieben, dass eine nochmalige Wiedergabe überflüssig wäre. Nur möchte ich einige Bemerkungen über die Phenylparaconsäure voranschicken.

Schmelzpunkte der Phenylparaconsäure.

Nach Jayne[1] schmilzt die mit $^1/_4 H^2O$ krystallisirende Phenylparaconsäure bei 99°, verliert beim Erhitzen auf 100° das Krystallwasser und hat nun den Schmelzpunkt 109°. Erdmann[2] bestätigte später alle diese Angaben, mit denen meine Beobachtungen nicht in allen Punkten übereinstimmen.

Die rohe Phenylparaconsäure wurde dreimal umkrystallisirt, dann war sie rein weiss und zeigte im Exsiccator getrocknet den Schmelzpunkt 99°. Beim Erhitzen auf 100° bis zu constantem Gerwicht verhielt dieselbe sich jedoch sehr auffällig, färbte sich braun, der Schmelzpunkt war ganz unregelmässig, und der Verlust an Wasser differirte bei verschiedenen Portionen um mehrere Procent. Die Säure war trotz des vorher richtigen Schmelzpunktes noch nicht rein. Sie wurde nun zunächst in trockenem Chloroform gelöst und filtrirt, um die letzten Spuren Bernsteinsäure und Kochsalz zu entfernen. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels ward die Säure aus Wasser so oft umkrystallisirt, bis sich eine Probe beim Erhitzen auf 100° nicht mehr färbte und der Schmelzpunkt constant blieb. Dies war nach etwa sechsmaligem Umkrystallisiren der Fall. Vor der Entfernung des Krystallwassers zeigte die Säure noch immer den Schmelzpunkt 99°. Sie wurde erst eine Zeit lang bei 90° getrocknet, dann bis zu constantem Gewicht bei 100° und schmolz dann glatt bei 121°. Beim Versuch, die im Capillarrohr wieder erstarrte Probe nochmals zu schmelzen, ging sie jetzt schon bei 106° in den flüssigen Zustand über und änderte sich dieser Schmelzpunkt auch ferner nicht mehr.

Erhielt man jedoch die geschmolzene Probe auf 115° und fügte ein winziges Körnchen ungeschmolzene, wasserfreie Säure

---

[1] Ann. 216. 100.

[2] Strassburg, Inaugural-Dissertation 1883.

hinzu, dann erstarrte die ganze Menge langsam, aber vollständig und wurde erst beim Steigern der Temperatur auf 121° flüssig. Nach dem Erstarren schmolz sie wieder bei 106°. Diese Umwandlung einer Modifikation in die andere liess sich mit derselben Probe beliebig oft wiederholen und beruht wohl auf noch unbekannten Isomerieverhältnissen. Bei später von neuem dargestellter Phenylparaconsäure beobachtete ich gleichfalls immer diesen doppelten Schmelzpunkt, wenn sie wasserfrei war. Aehnliches ist schon früher aufgefunden, z. B. von Schmitz[1] bei der Nitromesitylensäure, welche zuerst bei 220° schmilzt und nach dem Erstarren um 50° niedriger. Auch hier lässt sich die höher schmelzende Modifikation durch ein Körnchen ungeschmolzener Säure wieder herstellen.

Die von Jayne angegebene Formel der Phenylparacon- $C^{11}H^{10}O^4 + {}^1/_4 H^2O$ konnte ich nur bestätigen:

I. 0,7177 gr exsiccatortrockene Subst. verlor bei 100°: 0,0154 gr H^2O
II. 0,9729 gr » » » » » 0,0211 gr »
III. 1,2282 gr » » » » » 0,0269 gr »
IV. 0,2197 gr bei 100° getrocknete Subst. ergab 0,5168 gr CO^2 und 0,1039 gr H^2O.
V. 0,2183 gr bei 100° getrocknete Subst. ergab 0,5099 gr CO^2 und 0,0980 gr H^2O.

Berechnet		Gefunden		
für $C^{11}H^{10}O^4 + {}^1/_4 H^2O$		I.	II.	III.
$^1/_4 H^2O$	2,14 %	2,16 %	2,16 %	2,14 %
für $C^{11}H^{10}O^4$		IV.	V.	
C	64,08 %	64,15 %	63,70 %	
H	4,85 %	5,25 %	4,98 %	

[1] Ann. 193. 165.

A. Reduktion der Phenylitaconsäure.

Nachdem die Eigentümlichkeiten der Phenylparaconsäure genau festgestellt waren, wurde aus ihrem Aethyläther und Natriumalkoholat die Phenylitaconsäure nach Leonis Angaben dargestellt. Zur Reduktion erhitzte ich je 5 gr dieser mit Natronlauge neutralisirten Säure im Wasserbad und trug allmählich einen grösseren Ueberschuss von vierprocentigem Natriumamalgam in die Lösung ein. Es wurde durch Eintröpfeln von verdünnter Schwefelsäure dafür gesorgt, dass sie stets schwach alkalisch blieb. Nach eintägigem Erhitzen wurde vom Quecksilber heiss abfiltrirt und die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Sofort entstand eine milchige Trübung, nach kurzer Zeit schied sich eine weisse, krystallinische Masse ab. Das Filtrat hiervon lieferte beim Ausschütteln mit Aether noch mehr. Durch Umkrystallisiren der vereinigten Mengen aus heissem Wasser wurden Krystalldrusen erhalten, die ein von der Phenylitaconsäure ganz verschiedenes Aussehen zeigten. Zur Entfernung geringer Verunreinigungen erwies sich das Kalksalz am praktischsten. Es ist durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet und kann wiederholt mit Wasser ausgekocht werden, wobei es völlig rein zurückbleibt. In Lösung geht dann ein wenig Kalksalz, aus dem sich jedoch nur eine kleine Menge braun gefärbter reducirter Säure erhalten liess, aber keine Phenylitaconsäure. — Die aus dem gereinigten Kalksalz mit Salzsäure abgeschiedene und mit Aether extrahirte Säure war nach einmaligem Umkrystallisiren rein; ihr Schmelzpunkt 161° blieb constant. Aus nicht zu concentrirter heisser wässriger Lösung krystallisirt sie in schönen Drusen, welche aus glänzenden, viereckigen Blättchen zusammengesetzt sind. Dieselben sind in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in Aether,

leicht in heissem Wasser oder Alkohol. Die Säure enthält kein Krystallwasser und wurde lufttrocken analysirt:

I. 0,2222 gr Subst. lieferten 0,5172 gr CO^2 und 0,1160 gr H^2O.
II. 0,2290 gr » » 0,5326 gr » » 0,1262 gr »

	Berechnet für		Gefunden	
	$C^{11}H^{12}O^4$	$C^{11}H^{10}O^4$	I.	II.
C	63,46 %	64,07 %	63,48 %	63,44 %
H	5,77 %	4,85 %	5,80 %	6,12 %

Zur besseren Charakterisirung dieser Säure, welche also zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als die Phenylitaconsäure, untersuchte ich ihr Verhalten beim Erhitzen und stellte einige Salze dar.

Silbersalz.

Die in warmem Wasser gelöste und mit Ammoniak genau neutralisirte Säure giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen, flockigen Niederschlag, der in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Beim Kochen und am Lichte färbt sich das Salz dunkel. Zur Analyse wurde es mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 60° getrocknet. Die Analyse ergab die Formel $C^{11}H^{10}O^4Ag^2$:

I. 0,1649 gr Subst. lieferten 0,0842 gr Ag.
II. 0,3062 gr Subst. lieferten 0,1562 gr Ag, 0,3514 gr CO^2 und 0,0711 gr H^2O.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C^{11}H^{10}O^4Ag^2$	I.	II.
Ag	51,18 %	51,06 %	51,01 %
C	31,27 %	—	31,29 %
H	2,36 %	—	2,58 %

Die Säure ist demnach zweibasisch.

Calciumsalz.

Versetzt man die neutrale Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalcium, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, sondern erst bei gelindem Erwärmen. Die Flüssigkeit trübt sich dann zuerst, und hiernach fällt das ganze Salz pulverig aus. Einmal abgeschieden ist es in kaltem und siedendem Wasser sehr schwer löslich und kann wegen dieser charakteristischen Eigenschaft, wie schon bemerkt, mit Vorteil zur Reindarstellung der Säure benutzt werden. Dasselbe enthält kein Krystallwasser und wurde das zweite Mal lufttrocken zur Analyse verwendet:

0,2344 gr Substanz gab 0,1276 gr $CaSO^4$.
0,2025 gr » » 0,1100 gr »

Berechnet für $C^{11}H^{10}O^4Ca$	Gefunden	
Ca 16,26 %	16,12 %	16,10 %

Baryumsalz.

Die mit kohlensaurem Baryum neutralisirte, verdünnte, wässrige Lösung der Säure scheidet beim Eindampfen krystallinische Krusten an den Gefässwänden ab. Dieses Salz ist nur mit grösseren Mengen Wasser in der Siedhitze wieder in Lösung zu bringen. Erkaltet sie, dann krystallisirt nichts aus. Es wurde nun bis zu beginnender Abscheidung eingedampft und das Filtrat ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Hierbei liess sich die Flüssigkeit auf ein kleines Volum einengen, ohne dass eine Krystallisation erfolgte. Zuletzt blieb das Salz als Kruste zurück. Beim Erwärmen der übersättigten Lösung in geschlossenem Gefässe entstand augenblicklich eine Trübung, und das Salz fiel pulverig aus.

Sowohl das beim Eindampfen (I), wie das durch kurzes Erwärmen der übersättigten Lösung abgeschiedene Salz (II) zeigte die gleiche Zusammensetzung $C^{11}H^{10}O^4Ba + {}^1/_2aq$:

I. 0,2028 gr lufttrockne Subst. verlor bei 120° 0,0055 gr H^2O, das wasserfreie Salz (0,1973 gr) lieferte 0,1333 gr $BaSO^4$.

II. 0,2307 gr lufttrockne Subst. verlor bei 120° 0,0059 gr H^2O, das wasserfreie Salz (0,2248 gr) lieferte 0,1519 gr $BaSO^4$.

Berechnet	Gefunden	
für $C^{11}H^{10}O^4Ba + {}^1/_2\ H^2O$	I.	II.
H^2O 2,55 %	2,71 %	2,56 %
für $C^{11}H^{10}O^4Ba$		
Ba 39,94 %	39,72 %	39,73 %

Verhalten der reducirten Säure beim Erhitzen.

Schon in der Nähe des Schmelzpunktes der Säure findet langsam Wasserabspaltung statt, doch war eine quantitative Bestimmung desselben durch Gewichtsverlust nicht möglich, da sich das entstehende Anhydrid zum Teil verflüchtigt. Erhitzt man stärker, so entwickeln sich lebhaft Dampfbläschen, welche in den kälteren Teilen des Gefässes zu Wasser condensirt werden, und dann destillirt das Anhydrid über. Es erstarrt schnell in der Vorlage zu einer festen, weissen Masse. Wird die Destillation in einem knieförmig gebogenen Kugelrohr vorgenommen, dann kann das gebildete Wasser leicht vorher entfernt werden, und das Destillat enthält keine rückgebildete Säure. Das Anhydrid ist schwer löslich in kaltem Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether. Man krystallisirt es am besten aus heissem Ligroïn um. Beim Erkalten scheiden sich dünne, flache Nadeln aus, welche abfiltrirt eine zusammenhängende, atlasglänzende Masse bilden. Der Schmelzpunkt liegt bei 102°. In heissem Wasser schmilzt das Anhydrid, verschwindet nach einigem Kochen, und beim Erkalten krystallisirt die ursprüngliche Säure aus. Sie ist leicht an den viereckigen Krystallblättchen zu erkennen, ferner an ihrem Schmelzpunkt 161° und dem schwerlöslichen Calciumsalz.

Kaltes Wasser wirkt auf das Anhydrid nicht ein. Die Analyse ergab folgendes:

0,2015 gr lufttrockne Subst. lieferte 0,5123 gr CO^2 und 0,0983 gr H^2O.

Berechnet für $C^{11}H^{10}O^3$	Gefunden
C 69,47 %	69,34 %
H 5,26 %	5,42 %

Die Untersuchung der reducirten Säure wie ihrer Salze und ihres Anhydrids lässt keinen Zweifel darüber aufkommen, dass der Phenylitaconsäure zwei Wasserstoffatome angelagert sind. War die für letztere angenommene Formel richtig, dann gab es für die neue Säure nur eine Möglichkeit der Constitution. Nach Analogie der Entstehung von Brenzweinsäure aus Itaconsäure musste aus der Phenylitaconsäure die Benzylbernsteinsäure gebildet sein:

$$CH^2{=}C(CH^2{-}COOH){-}COOH + 2\,H = CH^3{-}CH(CH^2{-}COOH){-}COOH$$

$$C^6H^5{-}CH{=}C(CH^2{-}COOH){-}COOH + 2\,H = C^6H^5{-}CH^2{-}CH(CH^2{-}COOH){-}COOH$$

Die Benzylbernsteinsäure ist schon früher dargestellt von Perkin[1] aus der Benzylacetylentetracarbonsäure, welche beim Erhitzen in Kohlensäure und erstere Säure zerfällt:

$$C^6H^5{-}CH^2{-}C(CH{=}(COOH)^2){=}CH{=}(COOH)^2 = C^6H^5{-}CH^2{-}CH(CH^2{-}COOH){-}COOH + 2\,CO^2$$

Eine nähere Untersuchung der Benzylbernsteinsäure lag indessen nicht in seinem Interesse, und er giebt weiter keine Merkmale an, als ihre Schwerlöslichkeit in Chloroform. Von

[1] Soc. 1888, 1.

der Constitution dieser Säure konnte man aber zurückschliessen auf die der Phenylitaconsäure; darum war es sehr wünschenswert, die durch Reduktion aus letzterer erhaltene Säure als Benzylbernsteinsäure zu identificiren. Ich unternahm daher ihre synthetische Darstellung.

B. Synthese der Benzylbernsteinsäure.

Hierzu gab es zwei allgemeine Methoden, man konnte vom Acetessigäther oder vom Malonsäureäther ausgehen. Durch Einwirkung von Monochloressigäther auf Natriumbenzylacetessigäther würde Benzylacetobernsteinsäureäther entstehen und hieraus mit concentrirter Kalilösung benzylbernsteinsaures Kali unter Abspaltung von Essigsäure und Alkohol. Andererseits liess sich die Benzylbernsteinsäure darstellen durch Erhitzen der aus Monochloressigäther und Natriumbenzylmalonsäureäther erhaltenen dreibasischen Säure, denn diese würde dabei, da sie zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom enthält, leicht Kohlensäure abspalten und in obige zweibasische Säure übergehen.

Ich wählte letztere Methode als einfachste und voraussichtlich glatteste.

Darstellung des Monobenzylmalonsäureäthers.

Der Monobenzylmalonsäureäther wurde nach den Angaben Conrads[1] dargestellt. Man bringt gleiche Moleküle Malonsäureäthyläther und Natriumalkoholat in der nötigen Menge absoluten Alkohols gelöst zusammen und fügt ein Molekül

[1] Ann. 204. 175.

Benzylchlorid hinzu; dann vollzieht sich die Reaktion sofort, unter starker Wärmeentwicklung wird Kochsalz abgeschieden:

$$CHNa\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix} + C^6H^5-CH^2Cl = C^6H^5-CH^2-CH\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix} + NaCl$$

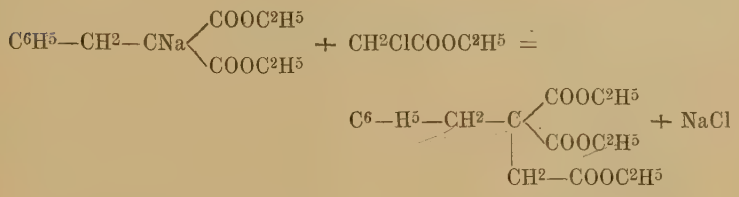
Nach Abdestilliren des Alkohols wird das Kochsalz in Wasser gelöst und der davon abgehobene Aether durch Destillation gereinigt. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Monobenzylmalonsäureester war jedoch nur gering, es bildet sich viel Vorlauf und noch mehr von dem höher siedenden Dibenzylmalonsäureester. Sie lässt sich bedeutend vermehren, wenn man in kleineren Portionen arbeitet, mit etwa 25 gr Malonsäureester jedesmal, die Reaktion durch Abkühlen mässigt und dann noch einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich immer ein erheblicher Teil des Esters, er wurde deshalb im Vacuum destillirt. Nach zweimaligem Fraktioniren lag der Siedepunkt constant bei 169° unter 12^{mm} Druck,[1] und das Destillat war wasserhell. Der Vorlauf, unzersetzt gebliebenes Benzylchlorid und Malonsäureäther, war jetzt nur gering, etwas grösser der höher siedende Anteil, der aus Dibenzylmalonsäureäther bestand. Die Ausbeute an völlig reinem Monobenzylmalonsäureäther betrug 50 % der theoretischen Menge.

Benzyläthenyltricarbonsäure.

Zur Darstellung der dreibasischen Säure wurden gleiche Moleküle Monobenzylmalonsäureäther (20 gr) und in absolutem

[1] Nach Bischoff und Siebert (Ann. 239, 93) ist der Siedepunkt des Esters 197° bei 10^{mm}. Sie bemerken jedoch, dass der Druck während der Destillation häufig wechselte. Mir gelang es mit einer guten Wasserstrahlpumpe den Druck während der ganzen Destillation constant auf 12^{mm} zu erhalten. Die Druckhöhe liess sich an einem kleinen, abgekürzten Manometer sehr genau beobachten.

Alkohol gelösten Natriumalkoholats gemischt und mit einem Molekül Monochloressigäther versetzt. Die Reaktion ist nicht ganz so heftig, wie bei Einführung der Benzylgruppe, sie vollzieht sich nach der Gleichung:



Auch hier erwies sich das Abkühlen und nachherige Erhitzen des Gemisches im Wasserbad am Rückflusskühler als praktisch. Nach dem Abdunsten des Alkohols und Schütteln des Rückstandes mit Wasser schied sich der Ester als dickes, gelbliches Oel ab. Um ihn besser abheben zu können, wird er mit dem gleichen Volum Aether verdünnt. Da der Benzyläthenyltricarbonsäureester beim Destilliren auch im Vacuum zersetzt wird, wurde er gleich in rohem Zustande verseift mit der berechneten anderthalbfachen Menge alkoholischen Kali's. Durch zweistündiges Erhitzen am Rückflusskühler war das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz der dreibasischen Säure ausgeschieden. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde in Wasser gelöst und die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Es ging nichts in den Aether, die Verseifung war also vollständig. Die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung wurde nun der Extraktion mit Aether unterworfen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb die dreibasische Säure als schwach gefärbte, feste Masse. Durch Auskochen mit Benzol lässt sich etwas beigemengte Benzylmalonsäure leicht entfernen. Die Tricarbonsäure ist in warmem Wasser, Aether, Alkohol ziemlich leicht löslich, unlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser ist sie nicht beständig, und sie kann

deshalb nur aus Wasser oder schwachem Alkohol von etwa 70° umkrystallisirt werden. Man erhält dieselbe dann in kleinen, harten Prismen ohne Krystallwasser, welche zu Halbkugeln gruppirt sind. Einen Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht (ihr Verhalten beim Erhitzen siehe unten). Da die Benzyläthenyltricarbonsäure noch nicht bekannt war, wurde die Gelegenheit benutzt, sie näher zu untersuchen. Die Analyse ergab folgendes:

0,2354 gr lufttrockene Substanz gab 0,4937 gr CO^2 und 0,1041 gr H^2O
0,2246 gr » » » 0,4701 gr » » 0,0998 gr »

Berechnet für $C^{12}H^{12}O^6$	Gefunden	
C 57,14%	57,19%	57,08%
H 4,76%	4,91%	4,93%

Calciumsalz $(C^{12}H^9O^6)^2Ca^3$.

Die wässrige Lösung der Säure löst kohlensaures Calcium selbst beim Erwärmen nur sehr schwierig auf; deshalb wurde mit Kalkwasser neutralisirt. Hierzu ist ein Ueberschuss desselben nötig, da, wie sich zeigte, das neutrale Salz alkalisch reagirt und man also durch Lackmus nicht erkennen kann, wann der Sättigungspunkt erreicht ist. Es besitzt die charakteristische Eigenschaft, sich in kaltem Wasser viel leichter zu lösen, wie in heissem. Beim Aufkochen der Lösung wird der grösste Teil des Salzes in weissen Flocken abgeschieden. Dasselbe wurde siedend heiss filtrirt und ausgewaschen. In kaltem Wasser löste es sich nach kurzer Zeit klar auf, abgesehen von Spuren kohlensauren Calciums, die sich aus dem überschüssigen Kalkwasser gebildet hatten. Kohlensäure ist ohne Einwirkung auf das Kalksalz. Zur Analyse wurde das durch nochmaliges Erhitzen der kalt filtrirten Lösung gefällte Salz benutzt. Das Salz ist auch bei höherer Temperatur noch beständig und enthält $6\,^1/_2$ Moleküle Krystallwasser. Von diesen

entweichen $4\,^1/_2$ Moleküle schon bei 100°, der Rest erst bei 210° rasch und vollständig. Bei Analyse I wurde die Kalkbestimmung von dem auf 100° bis zu constantem Gewicht erhitzten Salze gemacht, da bei 120° keine Gawichtsabnahme stattfand.

I. 0,2238 gr lufttrockene Substanz verlor bei 100° 0,0256 gr H^2O und lieferte 0,1236 gr $CaSO^4$.

II. 0,2348 gr lufttrockene Substanz verlor bei 100° 0,0272 gr H^2O, bei 210° im Ganzen 0,0375 gr H^2O; das wasserfreie Salz (0,1973 gr) gab 0,1282 gr $CaSO^4$.

Berechnet		Gefunden	
für $(C^{12}H^9O^6)^2Ca^3$		I.	II.
Ca	19,41 %	—	19,73 %
für $(C^{12}H^9O^6)^2Ca^3 + 6\,^1/_2\,H^2O$		Bei 210° getrocknet.	
H^2O	15,91 %	—	15,90 %
für $(C^{12}H^9O^6)^2Ca^3 + 4\,^1/_2\,H^2O$ (bez. auf $6\,^1/_2$ aq).		Bei 100° getrocknet.	
H^2O	11,02 %	11,44 %	11,58 %
Ca	18,35 %	18,34 %	18,16 %

Baryumsalz.

Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes der Tricarbonsäure mit Chlorbaryum, so entsteht ein weisser, voluminöser, in heissem und kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag. Auch dieses Salz ist sehr beständig und giebt sein Krystallwasser erst bei 210° vollständig ab:

0,2276 gr lufttrockene Substanz verlor bis 210° 0,0110 gr H^2O; das wasserfreie Salz (0,2116 gr) lieferte 0,1652 gr $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^{12}H^9O^6)^2Ba^3 + 2\,^1/_2\,H^2O$		Gefunden
H^2O	4,72 %	4,83 %
für $(C^{12}H^9O^6)^2Ba^3$		
Ba	45,21 %	44,84 %

Silbersalz.

Zu seiner Darstellung schien des Calciumsalz am geeignetsten zu sein. In der kalten Lösung desselben entsteht

mit salpetersaurem Silber ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher sehr schwer löslich ist und sich am Lichte oder beim Kochen mit Wasser dunkel färbt. Das mit überschüssiger Silberlösung gefällte Salz wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit oxalsaurem Ammon keine Trübung mehr gab. Die Analyse lieferte jedoch keine sehr genau stimmenden Zahlen:

0,2547 gr Substanz bei 60° getrocknet gab 0,0407 gr H^2O, 0,2397 gr CO^2 und 0,1435 gr Ag.

Berechnet für $C^{12}H^9O^6Ag^3$	Gefunden
C 25,13 %	25,66 %
H 1,59 %	1,77 %
Ag 56,54 %	56,34 %

Das hierbei erhaltene Silber enthielt eine geringe Menge Kalk. Bei wiederholter Darstellung erwies sich das Silbersalz stets kalkhaltig, trotz sorgfältigsten Decantirens und Auswaschens; die Analysen ergaben immer zu viel Kohlenstoff und zu wenig Silber. Deshalb lag die Vermutung nahe, dass bei dieser Darstellungsweise mit dem Silbersalz stets eine kleine Menge Kalksalz in Form eines unlöslichen Doppelsalzes gefällt wurde. Hierdurch erklärt sich dann auch die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Menge Kohlenstoff und Silber. Der Uebelstand liess sich voraussichtlich vermeiden, wenn die Lösung des Kalksalzes unter stetem Umrühren in viel überschüssige Silberlösung getröpfelt wurde. Allein auch so war das Silbersalz nicht frei von Kalk zu erhalten. — Jetzt versuchte ich die Darstellung aus dem Ammonsalz. Das neutrale Salz reagiert jedoch alkalisch, und der Sättigungspunkt kann nicht mit genügender Schärfe erkannt werden. Fügt man nur so viel Ammoniak zur Lösung der Säure, bis eben alkalische Reaktion eintritt und fällt mit Silberlösung, dann entsteht ein Gemenge von saurem und neutralem Salz (Analyse I). Wird dagegen tropfenweise Ammoniak zur Säure zugesetzt,

bis sich ein geringer Ueberschuss durch den Geruch erkennen lässt und dann mit Silberlösung gefällt, so erhält man auch kein ganz reines Salz (II):

I. 0,2617 gr Substanz bei 60° getrocknet gab 0,2474 gr CO^2, 0,0446 gr H^2O und 0,1435 gr Ag.

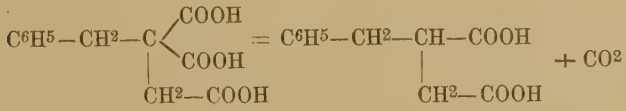
II. 0,2580 gr Substanz bei 60° getrocknet gab 0,2377 gr CO^2, 0,0412 gr H^2O und 0,1435 gr Ag.

Berechnet für $C^{12}H^9O^6Ag^3$		Gefunden	
		I.	II.
C	25,13 %	25,78 %	25,12 %
H	1,59 %	1,89 %	1,77 %
Ag	56,54 %	54,83 %	55,62 %

Auch das Kaliumsalz ist ungeeignet zur Darstellung des Silbersalzes, denn es reagiert ebenfalls alkalisch und zerfliesst an der Luft, kann daher nicht durch Umkrystallisieren von beigemengtem kohlensauren Kalium befreit werden.

Verhalten der Benzyläthenytricarbonsäure beim Erhitzen.

Schon beim Eindampfen oder Kochen ihrer wässrigen Lösung spaltet die Tricarbonsäure ein Molekül Kohlensäure ab und geht glatt in die zweibasische Benzylbernsteinsäure über:



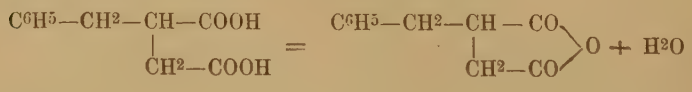
Beim Erkalten krystallisirt letztere in schönen, von viereckigen Blättchen gebildeten Drusen aus, welche genau das Aussehen der durch Reduktion der Phenylitaconsäure gewonnenen Säure haben. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften gleicht diese der Benzylbernsteinsäure vollkommen. Letztere besitzt den gleichen constanten Schmelzpunkt 161°, ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer löslich in

Benzol, Chloroform, Aether und liefert das charakteristische, in kaltem und heissem Wasser sehr schwer lösliche Kalksalz. Die Analyse ergab:

0,2056 gr lufttrockene Säure lieferte 0,4779 gr CO^2 und 0,1088 gr H^2O.
0,2427 gr lufttrockenes Kalksalz gab 0,1330 gr $CaSO^4$.

Berechnet für $C^{11}H^{12}O^4$	Gefunden
C 63,46 %	63,39 %
H 5,77 %	5,87 %
für $C^{11}H^{10}O^4Ca$	
Ca 16,26 %	16,23 %

Die Tricarbonsäure ist in trockenem Zustande beständiger, als in Lösung. Sie spaltet trocken bei 100° noch keine Kohlensäure ab, sondern erst bei etwa 130° langsam, schnell gegen 160°. Die bis dahin fest gebliebene Säure wird durch die bei der Reaktion frei werdende Wärme flüssig in dem Masse, wie Gas entweicht und geht vollständig in die zweibasische Benzylbernsteinsäure über. Die wieder erstarrte Probe schmilzt constant bei 161°. Erhitzt man stärker, dann entwickeln sich Dampfblasen, welche an den kälteren Teilen des Rohres zu Wasser condensirt werden. Hiernach destillirt die Flüssigkeit über und erstarrt sogleich in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche sich bei näherer Untersuchung als das Anhydrid der Benzylbernsteinsäure erwies:



Es ist schwer löslich in kaltem Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether. Aus der heiss gesättigten Lösung in Ligroïn krystallisirt dasselbe in dünnen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, welche beim Abfiltriren eine zusammenhängende, atlasglänzende Masse

bilden. Kaltes Wasser ist ohne Einwirkung, in heissem schmilzt das Anhydrid, verschwindet nach einigem Kochen, und beim Erkalten krystallisirt die Benzylbernsteinsäure in den charakteristischen, viereckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 161° aus. — Alles dies ist genau das Verhalten des vorhin beschriebenen Anhydrids der reducirten Säure. Die Analyse ergab die Formel $C^{11}H^{10}O^3$:

0,1994 gr Substanz lieferte 0,5059 gr CO^2 und 0,0994 gr H^2O.

Berechnet für $C^{11}H^{10}O^3$	Gefunden
C 69,47 %	69,19 %
H 5,26 %	5,53 %

Schluss.

Die Synthese der Benzylbernsteinsäure war mithin ganz so verlaufen, wie sich voraussehen liess. Das Verhalten der Benzyläthenyltricarbonsäure gleicht dem ähnlich constituirter Säuren in der Fettreihe sowohl in Bezug auf leichte Abspaltung der Kohlensäure beim Erhitzen, wie auch in Bezug auf die Salze. Bei der Aethenyl-[1] und Butenyltricarbonsäure [2] ist es z. B. ebenfalls nicht gelungen, aus dem Ammonsalz das neutrale Silbersalz rein und frei von saurem Salz zu erhalten. Die Kalksalze beider Säuren sind auch in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem.

Die Eigenschaften der durch Kohlensäureabspaltung aus der Tricarbonsäure entstandenen Benzylbernsteinsäure stimmen mit denen der bei der Reduktion der Phenylitaconsäure gebildeten in jeder Beziehung so gut überein, dass sie beim Vergleich neben einander nicht zu unterscheiden sind. Beide

---

[1] Bischoff, Ann. 214, 40.

[2] Polko, Ann. 242, 113.

Säuren zeigen die gleiche Krystallform, denselben Schmelzpunkt, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, sie liefern dasselbe Anhydrid und das charakteristische Kalksalz. Ihre Identität ist somit zweifellos bewiesen. Handelte es sich um Darstellung der Benzylbernsteinsäure, dann wäre jedenfalls die Synthese vorzuziehen.

Im Gegensatze zur Teracon- und Isobutylitaconsäure ist also die Phenylitaconsäure fähig, Wasserstoff bei der Reduktion anzulagern, sie ist ohne Zweifel eine ungesättigte Säure. Die aufgestellten Hypothesen für das Verhalten der Phenylitaconsäure und ihrer Analogen bei der Einwirkung von Schwefelsäure, Brom, Bromwasserstoff etc. erhalten durch diesen direkten Beweis, dass die Säure ungesättigt ist, eine neue Stütze. Das ganze Verhalten der Phenylitaconsäure macht die für sie angenommene Constitution

$$C^6H^5-CH=C-COOH$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad CH^2-COOH$$

sehr wahrscheinlich. Aus ihrer Ueberführung in Benzylbernsteinsäure allein lässt sich jedoch nicht folgern, zwischen welchen Kohlenstoffatomen die doppelte Bindung statt hat, denn Phenylcitra- und -mesaconsäure würden bei der Reduktion das gleiche Produkt liefern.